

بررسی خواص پوشش‌های ترموکرومیک دی اکسید وانادیم برای شیشه‌های هوشمند

حسام الدین عراقی^۱، سارا خمسه^{۲*}، مهدی قهاری^۳، محمد علی فقیهی ثانی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۲- استادیار، گروه پژوهشی نانو مواد، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۳- دانشیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

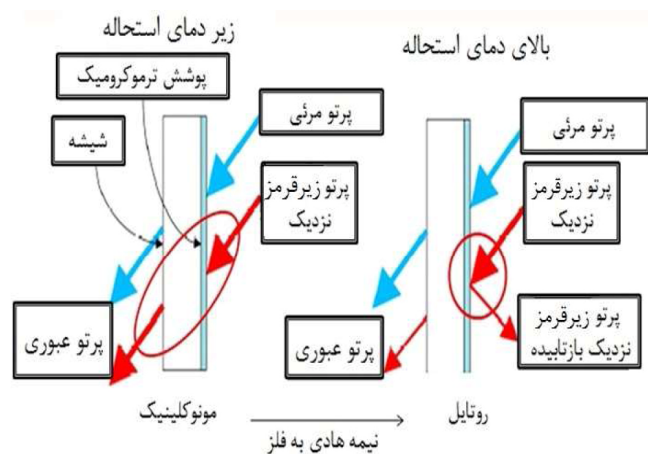
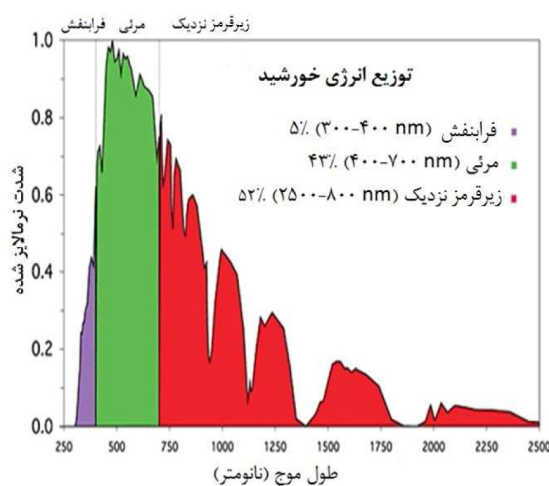
تاریخ دریافت: ۹۲/۱۰/۱۷ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۲/۱۲/۱۵ تاریخ پذیرش: ۹۲/۱۲/۲۵ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۳/۱/۳۰

چکیده

ساختمان‌ها از جمله مکان‌هایی می‌باشند که اتلاف انرژی زیادی در آنها اتفاق می‌افتد و پنجره‌ها یکی از نقاطی در ساختمان‌ها هستند که در معرض تبادل انرژی زیادی قرار دارند. پنجره‌ها در ساختمان‌ها علاوه بر فراهم کردن تماس‌های چشمی داخل و خارج ساختمان، در طول روز نقش مهمی در بهره‌گیری از نور خورشید دارند. بیشتر اوقات پنجره‌ها اجازه ورود و خروج مقادیر انرژی زیادی را می‌دهند که در نهایت باید به‌وسیله گرم کردن یا سرد کردن فضای داخلی دما را متعادل کرد، که هر دو این کارها نیاز به صرف انرژی دارد. اگر پنجره‌ها توانایی تغییر میزان نور خروجی و انرژی خورشیدی را داشته باشند می‌توان انرژی را به صورت موثر ذخیره کرد. یک راه حل مناسب برای بهینه‌سازی انرژی استفاده از شیشه‌های هوشمند ترموکرومیک می‌باشد. شیشه‌های هوشمند ترموکرومیک شیشه‌هایی هستند که رنگ و خواص نوری آنها با دما تغییر می‌کند. در این مقاله سعی شده است ضمن معرفی شیشه‌های ترموکرومیک، در مورد خواص نوری، الکتریکی، سازوکار عملکرد و روش‌های پوشش‌دهی نیز توضیح داده شود.

واژه‌های کلیدی

شیشه هوشمند، ترموکرومیک، دی اکسید وانادیم، خواص نوری، سازوکار عملکرد.



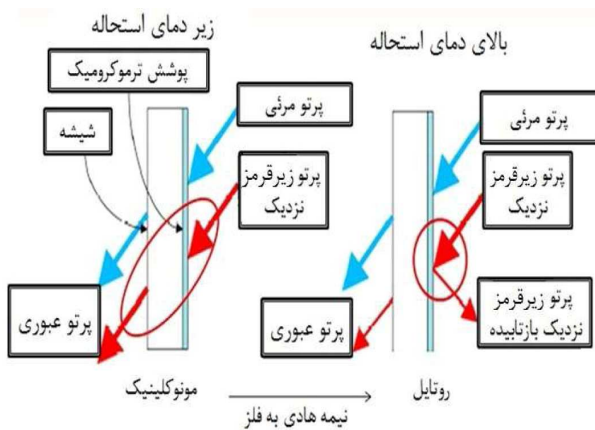
*Corresponding author: khamseh-sa@icrc.ac.ir

۱- مقدمه

مقابل، سیستم‌های فعال به یک سازوکار راه‌اندازی خارجی برای مدولاسیون نور نیاز دارند. به عنوان مثال در شیشه‌های الکتروکرومیک الکتریسیته نقش سازوکار فعال‌کننده را بازی می‌کند [۴].

۱-۲- شیشه‌های ترموکرومیک

شیشه‌های ترموکرومیک شیشه‌هایی هستند که رنگ آنها با تغییرات دمایی تغییر می‌کند. این نوع شیشه‌ها می‌توانند از میزان مصرف انرژی در ساختمان‌ها بکاهند. کاهش تقاضای انرژی در ساختمان به‌وسیله تغییر در خواص عبوری و انعکاسی و همچنین کاهش انرژی خورشیدی ناخواسته حاصل می‌شود. لایه‌های نازک ترموکرومیک در دماهای پایین (معمولاً دمای اتاق) دارای ساختار مونوکلینیک می‌باشند. مواد با ساختار مونوکلینیک از خود رفتار نیمه هادی بروز می‌دهند و دارای انعکاس اندک مخصوصاً در ناحیه زیرقرمز نزدیک می‌باشند. هنگامی که دما از یک دمای بحرانی بالاتر می‌رود، ماده ترموکرومیک از ساختار مونوکلینیک به ساختار روتایل تغییر ساختار می‌دهد. این پدیده استحاله نیمه‌هادی به فلز (SMT)^۱ نامیده می‌شود. در ساختار روتایل (حالت گرم) ماده مانند یک شبه‌فلز عمل کرده و طیف وسیعی از پرتو خورشید را بازتاب می‌دهد. در شکل ۱ نحوه عملکرد یک شیشه ترموکرومیک نمایش داده شده است [۶].



شکل ۱- نحوه عملکرد یک شیشه ترموکرومیک [۴].

چنانچه در قسمت ۱ گفته شد بخش عمده ای از گرمای رسیده به زمین در طیف خورشیدی در ناحیه زیرقرمز نزدیک (۸۰۰-۱۲۰۰ nm) واقع شده است. در یک اقلیم گرم، شیشه ترموکرومیک در حالت سرد نور مرئی، پرتو زیرقرمز نزدیک و پرتوهای با طول موج بلند را از خود عبور می‌دهد. با افزایش دما و در حالت گرم، از میزان عبور نور مرئی کاسته شده و پرتو زیرقرمز نزدیک و پرتوهای با طول موج بلند بازتاب می‌یابند. این نوع از عبور منجر به کاستن از گرمای خورشید می‌شود و تقریباً برای هر نوع آب و هوایی مناسب می‌باشد. همچنین در یک اقلیم سرد، در حالت سرد، شیشه ترموکرومیک پرتوهای مرئی و زیرقرمز نزدیک را عبور می‌دهد، در حالی‌که با گذار شیشه به حالت گرم پرتوهای با طول موج

تقریباً ۶۰٪ انرژی استفاده شده در ساختمان‌ها صرف گرمایش، سرمایش، روشنایی و تهویه می‌شود. مخصوصاً تقاضا برای انرژی سرمایشی با رشد بسیار سریع ۱۷٪ در سال روبرو می‌باشد و کشورهای با اقلیم گرم در فصول گرم سال با اوج مصرف انرژی الکتریکی مواجه می‌شوند [۱]. بنابراین تلاش برای ذخیره‌سازی انرژی در ساختمان موجب صرفه‌جویی هم‌زمان در انرژی و هزینه می‌شود. بخش زیادی از انرژی که در طول سال صرف گرم کردن یا سرد کردن ساختمان می‌شود، از طریق دیوارها، سقف و پنجره‌ها به فضای بیرون منتقل می‌شود. پنجره‌ها یکی از کم بازده‌ترین اجزای ساختمان هستند که بیشترین اتلاف گرمایی در آن‌ها مشاهده می‌شود. حدود ۲۰٪ از گرما یا سرمای تولید شده از طریق پنجره‌ها به هدر می‌رود [۲]. نور خورشید محدوده طول موج $0.3 \mu\text{m} < \lambda < 3 \mu\text{m}$ را پوشش می‌دهد. حدود ۵۰٪ از انرژی خورشید در محدوده نور مرئی یعنی طول موج $0.4 \mu\text{m} < \lambda < 0.7 \mu\text{m}$ قرار گرفته است. پرتو فرابنفش در طول موج $0.4 \mu\text{m} < \lambda < 0.3 \mu\text{m}$ فقط حاوی درصد اندکی از انرژی خورشید می‌باشد، درحالی‌که پرتو زیرقرمز نزدیک در طول موج $0.8 \mu\text{m} < \lambda < 3 \mu\text{m}$ حاوی حدود ۵۰٪ از انرژی خورشید می‌باشد. در این میان نور عبوری در ناحیه زیرقرمز نزدیک (NIR)^۱ اهمیت فراوانی در پنجره‌ها دارد، زیرا می‌تواند نیاز حرارتی ساختمان را برطرف کند [۳].

۲- شیشه‌های هوشمند

شیشه‌های هوشمند شامل شیشه‌هایی می‌شوند که مانع عبور بخش مشخصی از پرتو خورشید شده و به ساختمان‌ها برای حفظ بازده انرژی بالاتر کمک می‌کنند. میزان مصرف انرژی می‌تواند به‌وسیله افزایش بازده گرمایی در هوای سرد و کاهش آن در هوای گرم با استفاده از این گونه پنجره‌ها بهبود یابد. افزودن یک لایه جذب‌کننده قابل کنترل روی سطح شیشه می‌تواند خواص نوری شیشه را به‌وسیله کنترل تابع شار حرارتی خورشید تغییر دهد. از این‌رو، شیشه‌های هوشمند منجر به کاهش مصرف انرژی و تقاضای برق ساختمان می‌شوند [۴]. انواع مختلفی از شیشه‌های هوشمند مدرن به منظور بهینه‌سازی مصرف انرژی وجود دارند که عبارتند از پوشش‌های با نشر حرارتی اندک^۲، لایه‌های نازک دی‌الکتریک/فلز/دی‌الکتریک و همچنین ابزارهای انعکاسی سوئیچ‌شونده^۳ شامل شیشه‌های الکتروکرومیک^۴، شیشه‌های گازوکرومیک^۵، شیشه بلور مایع^۶ و شیشه‌های ترموکرومیک^۷ [۵]. ابزارهای انعکاسی سوئیچ‌شونده، به دو سیستم فعال و غیرفعال دسته‌بندی می‌شوند. در سیستم‌های غیرفعال فرآیند سوئیچ شدن به صورت خودکار بر طبق شرایط محیطی فعال می‌شود. عامل محیطی می‌تواند نور در شیشه‌های فوتوکرومیک یا گرما در شیشه‌های ترموکرومیک باشد. در

1 Near Infrared
 2 Low-E coatings
 3 Switchable reflective devices
 4 Electrochromic glass
 5 Gasochromic glass
 6 Liquid crystal glazing
 7 Thermochromic glass

^۸ Semiconductor to Metal Transition

نیمه‌هادی بدین صورت تعریف می‌شود که در دمای صفر مطلق، تراز ظرفیت، کاملاً پر بوده و تراز هدایت کاملاً خالی است و بین دو تراز، یک ناحیه انرژی به نام باند ممنوعه وجود دارد، با این تفاوت که مقدار انرژی باند ممنوعه آنها فرق دارد. محدوده انرژی باند ممنوعه در نیمه‌هادی‌ها بین ۰/۵ الی ۳/۵ الکترون ولت است. بر طبق تئوری نواری، یک اعوجاج شبکه‌ای در دمای استحاله اتفاق می‌افتد، که به سبب وجود یک گپ انرژی بین سطوح اشغال شده و خالی می‌باشد. با افزایش دما، گپ انرژی بین ترازهای هدایت و ظرفیت به‌طور خطی با افزایش تعداد الکترون‌های برانگیخته در تراز ممنوعه کاهش می‌یابد [۹].

بلند به سمت داخل ساختمان بازتاب می‌یابند. این نوع از عبور برای آب و هوای سرد یعنی جایی که بهره‌گیری بیشتر از گرمای خورشید مطلوب است، مناسب می‌باشد. از این‌رو در دماهای بالا شیشه‌های ترموکرومیک عبور زیرقرمز نزدیک و زیرقرمز دور را کاهش می‌دهند، در حالی که در دماهای پایین شیشه‌های ترموکرومیک اجازه عبور این بخش از پرتوهای خورشید را می‌دهند. استحاله نیمه‌هادی به فلز کاملاً برگشت‌پذیر، و همراه با تغییرات وسیع در خواص نوری و الکتریکی در ناحیه زیرقرمز نزدیک می‌باشد. رایج‌ترین ماده ترموکرومیک در پنجره‌های ترموکرومیک دی‌اکسید وانادیم (VO_2) می‌باشد [۶، ۴].

۲-۲- پدیده ترموکرومیک

به موادی که به صورت برگشت‌پذیر رنگشان با دما تغییر می‌کند، مواد ترموکرومیک گفته می‌شود. تغییرات رنگی مواد ترموکرومیک به سبب یک واکنش شیمیایی یا یک استحاله فازی انجام می‌شود. مواد ترموکرومیک دسته بزرگی از مواد آلی و غیرآلی را در بر می‌گیرند. نوع دیگری از مواد که در زیر گروه مواد ترموکرومیک قرار می‌گیرند، مواد ترموتروپیک می‌باشند. این مواد درگیر یک تغییر فاز ساختاری در دمای استحاله (بحرانی) می‌شوند. این تغییر فاز از لحاظ ماهیتی می‌تواند به صورت مرتبه اول یا مرتبه دوم باشد و همچنین ممکن است برگشت‌پذیر یا برگشت‌ناپذیر باشد، به طوریکه تابع ترمودینامیک سیستم می‌باشد. ترکیباتی نظیر VO_2 ، FeS ، Ag_2S ، NbO_2 ، Fe_3O_4 دارای این خاصیت می‌باشند. در جدول ۱ نوع استحاله و دمای بحرانی تعدادی از این ترکیبات به همراه مقاومت الکتریکی آنها ذکر شده است [۸، ۷]. در سال‌های اخیر بیشترین مطالعات انجام شده در حوزه مواد ترموکرومیک، بر روی لایه‌های نازک VO_2 انجام گرفته است. این امر به دلیل دمای استحاله VO_2 می‌باشد که در نزدیکی دمای آسایش ($25^\circ C$) قرار گرفته است. تا سال‌ها ماهیت استحاله فازی در مواد ترموکرومیک ناشناخته باقی‌مانده بود تا اینکه محققان دریافتند با استفاده از تئوری نواری می‌توان سازوکار انجام این استحاله را توضیح داد. ساختار تراز نواری در مواد

۲-۲-۱- پدیده ترموکرومیک در دی‌اکسید وانادیم

پدیده ترموکرومیسم نخستین بار در سال ۱۹۵۹ در دی‌اکسید وانادیم (VO_2) مشاهده شد. پس از مطالعات بیشتر، این ماده در دهه ۸۰ میلادی در پنجره‌ها مورد استفاده قرار گرفت و اخیراً توانایی هایش در پنجره‌های ذخیره‌کننده انرژی و شیشه‌های نمای خارجی ساختمان به صورت پوشش‌های نسبتاً ساده مورد علاقه قرار گرفته است. VO_2 متحمل یک استحاله ساختاری برگشت‌پذیر مرتبه اول از حالت نیمه‌هادی، غیرمغناطیس و نسبتاً شفاف به امواج زیرقرمز با ساختار مونوکلینیک $VO_2 (M)$ در زیر دمای بحرانی ($68^\circ C$)، به حالت فلزی، پارامغناطیس و بازتاب دهنده امواج زیرقرمز با ساختار روتایل $VO_2 (R)$ در بالای دمای بحرانی می‌شود. تغییر ساختار می‌تواند در محدوده پیکو ثانیه تا فمتو ثانیه اتفاق بیفتد ولی ظرفیت گرمایی زیرپایه (معمولاً شیشه) مانع تغییر فوق سریع ساختار می‌گردد. از استحاله VO_2 با عنوان استحاله نیمه‌هادی به فلز یاد می‌شود. استحاله نیمه‌هادی به فلز همراه با تغییرات سریع در خواص نوری و الکتریکی می‌باشد. در واقع این تغییرات سریع، این اکسید را برای کاربردهای متنوعی نظیر سوئیچ‌های فوق سریع، ترانزیستورها، مدولاتورهای نوری و ابزارهای حافظه الکتریکی و نوری مناسب ساخته است [۱۰، ۵].

جدول ۱- نوع استحاله، دمای استحاله و مقاومت الکتریکی تعدادی از مواد با رفتار ترموکرومیک [۸].

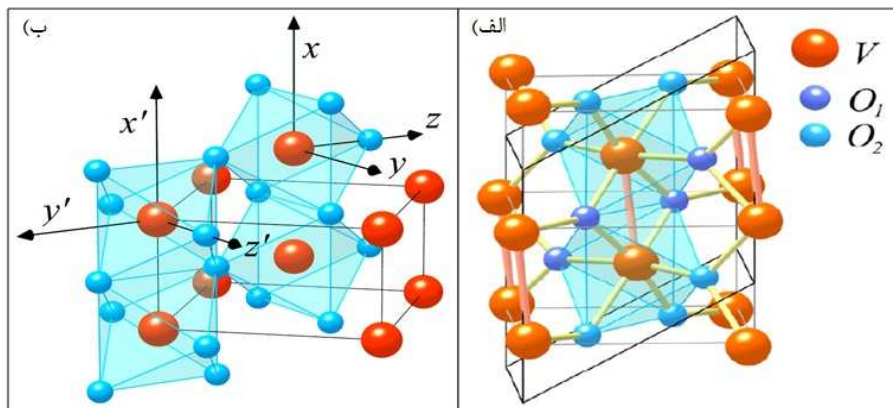
ترکیب	نوع استحاله	شکل ترکیب	دمای استحاله ($^\circ C$)	نرخ مقاومت حالت غیر فلزی به حالت فلزی
VO_2	(مونوکلینیک/تتراگونال)	تک بلور لایه نازک	۶۸	10^4
V_2O_3	(مونوکلینیک/رمبوهدرال)	تک بلور و چندبلوری	-۱۲۳	10^4
Fe_3O_4	(ارتورمبیک/مکعبی)	لایه نازک	-۱۳۴	10^7
Fe_3O_4	(ارتورمبیک/مکعبی)	تک بلور و چندبلور	-۱۵۴	10^2
Ag_2S	(مونوکلینیک/مکعبی)	چندبلور	۱۸۰	10^2-10^3
FeS	(تتراگونال/هگزگونال)	لایه نازک ($<200\text{nm}$)	۱۷۸	10^2-10^3
NiS (hexagonal)	(آنتی فرومغناطیس/پارامغناطیس)	تک بلور	۱۵۷	10^3
		تک بلور و چندبلور	-۹	$<10^2$

برای انجام استحاله نیمه‌هادی به فلز مورد بررسی قرار گرفته است، که به مدل های پیرلس^۳ و مات - هابارد^۴ مشهورند. در مدل پیرلس، تغییر شکل شبکه‌ای در دمای استحاله فازی ساختاری (۶۸ °C) با تغییرات ساختار نواری همراه می‌باشد، که منجر به گشایش تراز ممنوعه و متعاقباً انجام استحاله نیمه‌هادی به فلز می‌شود. در مقابل، در مدل استحاله مات- هابارد همبستگی الکترونی به تنهایی مسبب انجام استحاله شناخته شده است، در حالی که آرایش یونی و همبستگی الکترون- شبکه در درجه دوم اهمیت جای گرفته‌اند [۱۲]. مطالعات نظری و محاسباتی بر روی استحاله نیمه‌هادی به فلز در VO₂ مشخص نموده است که، سه فاز بلوری از VO₂ با ساختارهای شبکه ای متفاوت دارای خواص الکترونی متشابهی هستند. گوداینف^۵ (۱۹۷۱) یک توضیح مناسب از دو فاز دی اکسید وانادیم پیشنهاد کرد، که بر پایه اربیتال‌های مولکولی و دیاگرام ساختار نواری بود (شکل ۳). وی یک استحاله آنتی فروالکتریک را به عنوان پتانسیل نیرو محرکه برای استحاله نیمه‌رسانا به فلز در دی اکسید وانادیم مطرح کرد. وی پیشنهاد کرد که زوج شدگی V⁴⁺-V⁴⁺ در فاز تتراگونال سبب پایداری انرژی بعد از سرد شدن می‌گردد، و به دنبال آرایش مجدد ساختار نواری، فاز مونوکلینیک ارائه می‌شود [۱۴-۱۰].

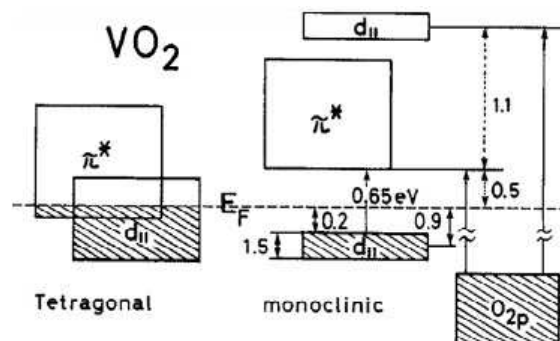
ساختار روتایل دما بالای VO₂ فلزی روی یک شبکه تتراگونال ساده (شبکه تقارنی P4₂/mnm) بنا شده است. اتم‌های وانادیم در این ساختار در مواضع وایکوف با فاصله مساوی (4f)، (۱/۲، ۱/۲، ۱/۲) و (۰، ۰، ۰) قرار گرفته‌اند و هر اتم وانادیم با یک راس هشت وجهی به اشتراک گذاشته شده از اتم‌های اکسیژن احاطه شده است (VO₆)، که مواضع ±(u, u, 0) ±(1/2+u, 1/2-u, 1/2) را اشغال می‌کنند. مک وان و همکارانش ثوابت شبکه و میزان اکسیژن داخلی را a_R= 4.5546 Å، c_R= 2.8514 Å و u= 0.3001 در دمای ۳۶۰ K گزارش کردند (شکل ۳) [۱۰، ۱۱]. فاز نیمه هادی دما پایین VO₂ متعلق به یک سیستم بلوری مونوکلینیک (شبکه تقارنی P2₁/C) می باشد. در ۲۵ °C، شبکه، سلول واحدی برابر با a=۵/۷۵ Å و b=۴/۵۲ Å و c=۵/۳۸ Å و β=۱۲۲/۶° دارد. این شبکه نتیجه اعوجاج و دو برابر شدن اندازه سلول واحد فاز تتراگونال فلزی دما بالا می‌باشد [۱۰، ۱۱]. بعد از شناسایی خاصیت ترموکرومیک اکسید وانادیم، مطالعات گرمایی و رسانایی این اکسید به وسیله مورین^۱ بررسی شد. این استحاله فازی در ابتدا به سبب تغییرات در خواص رسانایی، استحاله فلز - عایق^۲ نامگذاری شد اما با آشکار شدن سایر خواص این ماده، به استحاله نیمه‌هادی به فلز تغییر نام داد [۱۱]. منشا استحاله نیمه‌هادی به فلز در VO₂ محل بحث و مناقشه می باشد. تاکنون در مقالات دو مدل

³ Peierls
⁴ Mott- Hubbard
⁵ Goodenough

¹ Morin
² Metal - Insulator transition



شکل ۲- الف) ساختار مونوکلینیک VO₂ نیمه‌هادی (T < Tc) و ب) ساختار روتایل VO₂ فلزی (T > Tc) [۱۱].



شکل ۳- شمایی از ساختار نواری VO₂ [۱۱].

تراگونال با افزایش طول موج از محدوده ۷۰۰ - ۴۰۰ nm میزان عبور با شیب تندی افزایش یافته و در ادامه با حرکت به سمت طول موج‌های بلند مدام از میزان عبور نور کاسته می‌شود [۱۵]. دی‌اکسید وانادیم دارای دو نوع عبور خورشیدی و عبور لومینسانس نیز می‌باشد. عبور خورشیدی به عنوان قابلیت پوشش برای عبور گرمای نور خورشید در نظر گرفته می‌شود. عبور لومینسانس هم معمولاً به عبور نور ارجاع داده می‌شود، در واقع این یک عنوان فنی بر طبق استاندارد ASTM D 1003 می‌باشد. مقادیر عبور لومینسانس و خورشیدی نزدیک به هم و حدود ۴۵٪ می‌باشند که این مقادیر برای اکثر کاربردها پایین می‌باشد. خواص نوری زیرقرمز نزدیک، به صورت قدرتمندی وابسته به دما می‌باشد. در مقابل خواص لومینسانس نسبتاً مستقل از دما بوده و وابسته به ضخامت می‌باشد. یک مطالعه دقیق آشکار کرد برای ضخامت‌های کمتر از ۵۰ nm، فاز دما پایین، عبور لومینسانس کمتری نسبت به فاز دما بالا دارد، در حالیکه و وضعیت در ضخامت‌های بیشتر معکوس می‌شود [۱۶، ۱۵].

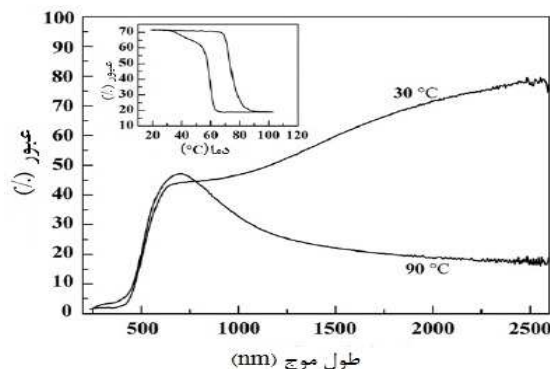
۲-۲-۳- افزودنی‌های لایه‌های نازک دی‌اکسید وانادیم

از هنگامی که عملکرد ترموکرومیک لایه‌های نازک VO_2 شناسایی شد تلاش‌های فراوانی در جهت بهبود خواص این اکسید انجام شده است. آن جمله می‌توان به استفاده از افزودنی‌های گوناگون در جهت کاستن دمای استحاله اشاره کرد. موثرترین ماده افزودنی به منظور کاستن از دمای استحاله، تنگستن می‌باشد. افزودن تنگستن به صورت $W_xV_{1-x}O_2$ در مقالات بسیاری مورد مطالعه قرار گرفته است. مطالعات نشان داده است که افزودن $1/5 - 2/5$ وزنی تنگستن به لایه‌های نازک VO_2 موجب کاهش دمای استحاله تا $20^\circ C$ می‌شود [۱۶]. به موازات کاسته شدن از دمای استحاله، مقاومت الکتریکی و میزان عبور کاهش، و میزان انعکاس امواج زیرقرمز افزایش می‌یابد. افزودن مقادیر زیادی از تنگستن می‌تواند رنگ لایه نازک را از زرد-قهوه‌ای به آبی تبدیل کند [۱۸، ۱۹]. شکل ۵ پوشش‌های نانو کامپوزیتی VO_2 دوپ شده با W نانو ذرات Au نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود با افزایش میزان دوپ W طیف رنگی آبی تشدید می‌شود. بعد از تنگستن، نایوبیم و مولیبدن به عنوان موثرترین کاهنده‌های دمای استحاله شناخته شده‌اند. این عناصر می‌توانند دمای استحاله را تا دمای حدود $30 - 40^\circ C$ پایین بیاورند. اعتقاد بر این است که جایگزینی V^{4+} با کاتیون‌های با ظرفیت بالاتر مانند W^{6+} ، Mo^{6+} ، Nb^{5+} موجب گسستن پیوند $V^{4+}-V^{4+}$ شده و سبب انتقال الکترون‌های بیشتر به تراز 3d در مجاورت یون‌های V برای جبران بار می‌شود. اتم‌هایی مانند W، Mo و Nb موجب شکل‌گیری زوج‌های $V^{5+}-V^{5+}$ شده و وجود الکترون‌های اضافی موجب افزایش هدایت الکتریکی لایه می‌شود [۱۹، ۲۰]. استفاده از نانو ذرات طلا نیز می‌تواند به صورت موثر دمای استحاله را کاهش دهد. در بعضی از مقالات دمای استحاله پس از افزودن طلا $20^\circ C$ ذکر شده است. اثر دیگر طلا تغییر رنگ پوشش از زرد-قهوه‌ای به سبز-آبی می‌باشد. البته استفاده از نانو ذرات طلا چندان متداول نمی‌باشد. یکی به دلیل قیمت بالا و دیگری

شکل ۳ ساختار نواری VO_2 را در قبل و بعد از دمای استحاله نشان می‌دهد. با دو برابر شدن سلول واحد و زوج شدن اتم‌های $V^{4+}-V^{4+}$ در فاز دما پایین، نوار نیمه پر d_{II} شکافته می‌شود. همچنین تغییر شکل اکتاندرالی-کوردیناسیونی^۱ میدان بلوری اکسیژن که از حرکت چرخشی یون‌های V ناشی می‌شود و موجب بالا رفتن باند π^* به بالای سطح فرمی می‌شود [۱۲]. متعاقباً فهمیده شد که اعوجاج آنتی فروالکتریک و بلوروگرافیک در دو دمای مختلف رخ می‌دهد، ولی برای دی‌اکسید وانادیم به صورت هم‌زمان اتفاق می‌افتد. گودایناف نتیجه گرفت که مولفه آنتی فروالکتریک فاز دما پایین مونوکلینیک در VO_2 نیرو محرکه اعوجاج می‌باشد. علاوه بر این، دمای استحاله به وسیله برانگیختگی گرمایی الکترون‌ها داخل باندهای ضدپیوندی کنترل نمی‌شود، و به وسیله آنتروپی مدهای ارتعاشی شبکه کنترل می‌شود [۱۳].

۲-۲-۲- خواص نوری نانو لایه‌های دی‌اکسید وانادیم

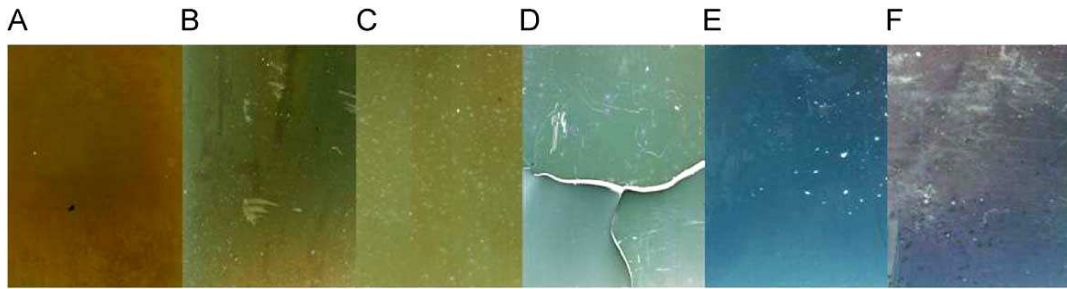
همانطور که پیش از این گفته شد مهم‌ترین کاربرد پوشش‌های دی‌اکسید وانادیم، پنجره‌های نمای بیرونی ساختمان‌ها می‌باشد. پوشش دی‌اکسید وانادیم در زیر دمای بحرانی یعنی در حالت نیمه‌هادی، نور را به میزان زیادی از خود عبور می‌دهد و نسبت به امواج زیرقرمز شفافیت نسبی دارد. در بالای دمای بحرانی یعنی در حالت فلزی میزان عبور نور کاهش می‌یابد و امواج زیرقرمز بازتاب می‌یابند. لازم به ذکر است که وقتی صحبت از عبور می‌شود، منظور عبور طبیعی و طیفی می‌باشد. شکل ۴ تغییرات میزان عبور طبیعی با دما و افزایش طول موج را نشان می‌دهد.



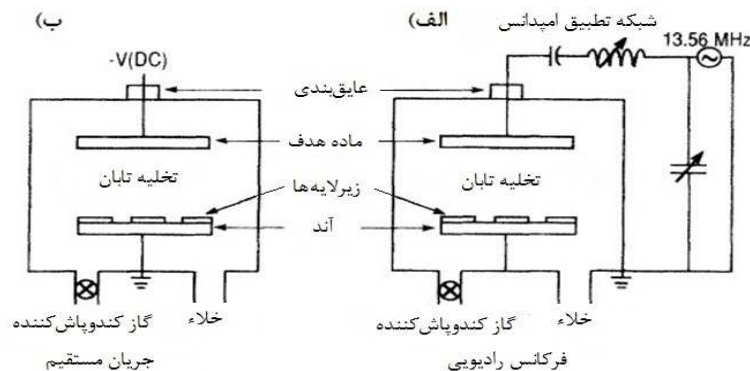
شکل ۴- طیف عبور لایه‌های نازک VO_2 در زیر و بالای دمای استحاله و وابستگی دمایی عبور بین طول موج‌های ۲۵۰۰-۳۰۰ nm [۱۶].

هنگامی که دی‌اکسید وانادیم در فاز مونوکلینیک قرار دارد با افزایش طول موج از محدوده ۷۰۰ - ۴۰۰ nm میزان عبور با شیب تندی افزایش می‌یابد و با حرکت به سمت طول موج‌های بلندتر میزان عبور با شیب کمتری افزایش می‌یابد. در حالیکه با قرارگیری دی‌اکسید وانادیم در فاز

¹ Octahedrally-coordinated



شکل ۵- نمونه‌ای از پوشش‌های نانو کامپوزیتی دوپ شده با تنگستن و نانو ذرات طلا بر روی شیشه. (A بدون افزودنی، B ۰/۰۹ تنگستن، C ۰/۱۵ تنگستن، D ۰/۳۰ تنگستن، E ۰/۳۶ تنگستن و F نانو ذرات طلا [۱]).



شکل ۶- شمایی از روش‌های کندوپاش RF (الف) و کندوپاش DC (ب) [۲۵].

پالسی و همچنین روش‌های شیمیایی نظیر سل-ژل، رسوب‌گذاری شیمیایی از فاز بخار و غیره اشاره کرد که در ادامه هر کدام از این روش‌ها به صورت مختصر توضیح داده می‌شود.

۱-۳- رسوب‌گذاری فیزیکی از فاز بخار (PVD^2)

روش رسوب‌گذاری فیزیکی از فاز بخار شامل ۴ مرحله تبخیر، انتقال، واکنش و رسوب‌گذاری می‌باشد. ماده‌ای که رسوب‌گذاری می‌شود به عنوان تارگت شناخته می‌شود. هدف به وسیله ذرات پر انرژی (یون یا الکترون) بمباران می‌شود. بنابر این اتم‌های روی سطح هدف فلزی جابه‌جا شده و بخار می‌گردند. چندین روش برای خارج کردن اتم‌ها از تارگت فلزی وجود دارد و اکثر این روش‌ها برای تهیه لایه‌های نازک دی اکسید وانادیم استفاده می‌شوند [۲۳].

۱-۳-۱- کندوپاش

کندوپاش واکنشی یکی از رایج‌ترین روش‌های PVD می‌باشد، و لایه‌های نازک ترموکرومیک با استفاده از کندوپاش مغناطیسی DC^3 ، کندوپاش مغناطیسی RF^4 و کندوپاش باریکه یونی سنتز می‌شوند. در شکل ۶ تصویر شمایی از دو روش کندوپاش DC و RF به نمایش درآمده است.

وجود رزونانس پلاسمون سطحی^۱ که با ثابت دی‌الکتریک تغییر کرده و موجب تولید طیف‌های رنگی متفاوتی می‌شود [۲۱]. استفاده از فلئور نیز به عنوان یک افزودنی در VO_2 مورد بررسی قرار گرفته است. جایگزینی تعدادی از اتم‌های اکسیژن با اتم‌های فلئور در ترکیب VO_2 موجب کاهش $12^\circ C$ از دمای استحاله می‌شود. اما اثر مهم‌تر فلئور از بین بردن رنگ نامطلوب پوشش VO_2 و تبدیل آن به رنگ آبی می‌باشد. از آنجایی که تغییر دمای استحاله به وسیله فلئور چندان محسوس نمی‌باشد، معمولاً از فلئور به همراه سایر افزودنی‌ها استفاده می‌شود [۲۲]. از فلزاتی نظیر مس، تانتالوم و تیتانیوم نیز به عنوان کاهش‌دهنده‌های دمای استحاله در مقالات نام برده شده است [۲۲، ۱۷، ۵]. هر چند که اشارات اندکی به آنها شده است. همچنین در این میان عناصری نظیر آلومینیم، کرم، آهن، ژرمانیم و گالیم به عنوان افزایش‌دهندگان دمای استحاله شناسایی شده‌اند. همچنین از منیزیم به عنوان فلزی که عبور لومینسانس را افزایش می‌دهد نام برده شده است. مطالعات نشان داده است که افزودن ۷٪ منیزیم به پوشش‌های VO_2 موجب افزایش عبور لومینسانس به میزان ۱۰٪ می‌شود [۱۷].

۳- روش‌های لایه نشانی

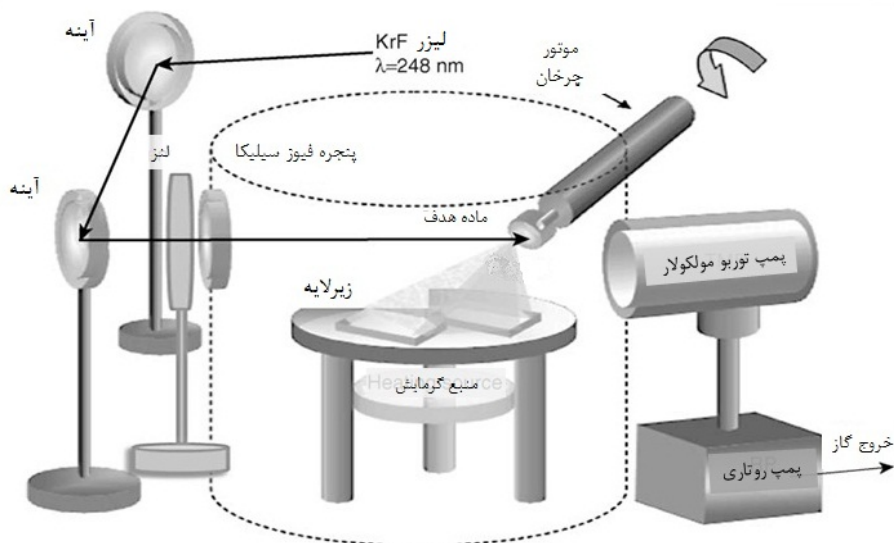
تاکنون روش‌های زیادی برای تهیه فیلم‌های دی اکسید وانادیم استفاده شده است که از آن جمله می‌توان به روش‌های رسوب‌گذاری فیزیکی از فاز بخار مانند لایه نشانی به روش کندوپاش مغناطیسی و لایه نشانی از طریق لیزر

² Physical Vapor Deposition

³ Direct Current Sputtering

⁴ Radio Frequency Sputtering

¹ surface plasmon resonance



شکل ۷- شمایی از روش PLD [۲۵].

به طوری که یورگنسون و همکارانش موفق شدند مقادیر متفاوتی از W و Nb را به وسیله کندوپاش باریکه یونی در لایه‌های نازک VO_2 دوپ کنند [۱۹، ۲۳].

۲-۳- رسوب‌گذاری از طریق لیزر پالسی (PLD^2)

رسوب‌گذاری از طریق لیزر پالسی یکی دیگر از روش‌های رسوب‌گذاری فیزیکی از فاز بخار می‌باشد، این روش در ابتدا برای رسوب‌گذاری اکسیدهای ابر هادی در اواخر دهه هشتاد توسعه پیدا کرد. در PLD از یک باریکه لیزر پالسی پر انرژی به منظور خارج کردن اتم‌ها از سطح هدف فلزی که درون یک محفظه خلاء قرار گرفته است، استفاده می‌شود. محیط مخزن می‌تواند خلاء بسیار بالا، یا اکسیژن برای رسوب‌گذاری اکسیدها باشد. اکسید فلزی که از سطح هدف تبخیر می‌شود، می‌تواند به شکل یک لایه نازک روی زیرپایه رسوب‌گذاری شود. یکی از مهم‌ترین مزایای PLD حفظ استوکیومتری هدف در لایه‌های رسوب‌گذاری شده می‌باشد. به سبب نرخ بالای کندوسوز اجازه تبخیر همه عناصر یا ترکیب‌ها به صورت هم‌زمان از سطح هدف فراهم می‌شود. منبع تولید لیزر خارج از مخزن خلاء قرار گرفته است که این امر مدیریت سیستم را آسان می‌کند. به طور کلی PLD روشی تمیز، متنوع و کارآمد می‌باشد. در کنار این مزایا، محدودیت اندازه نمونه، مشکل بودن کنترل ضخامت، غیریکنواختی و ترکیدن ذرات روی سطح لایه از موانع پیش روی این روش هستند. شکل ۷ تصویر شمایی از روش رسوب‌گذاری از طریق لیزر پالسی را نشان می‌دهد [۲۴]. اخیراً لایه‌های نازک ترموکرومیک از طریق کندوسوز لیزر نیز رسوب‌گذاری شده‌اند. به‌عنوان مثال مازا و همکارانش موفق شدند از طریق لیزر

در کندوپاش DC صفحه‌ای از ماده‌ای که قرار است رسوب‌گذاری شود (معمولاً فلزات) به یک منبع ولتاژ منفی متصل می‌شود و زیرلایه رو به روی ماده هدف در نزدیکی آن نصب می‌شود. سپس ولتاژ DC از میان الکتروده اعمال می‌شود. یک تخلیه تابان^۱ از طریق ورود یک گاز خنثی مانند آرگون به داخل مخزن خلاء آغاز می‌شود. هنگامی که تخلیه تابان شروع می‌شود، یون‌های مثبت به صفحه ماده هدف برخورد کرده و اتم‌های خنثی را از سطح ماده هدف بلند می‌کنند، و سرانجام این اتم‌ها به صورت یک لایه نازک روی زیرپایه متراکم می‌شوند. در یک سیستم کندوپاشی DC معمولی، اگر یک ماده عایق جایگزین ماده هدف فلزی شود، یک بار مثبت سطحی روی سطح ماده عایق در طول بمباران یونی ساخته می‌شود. این بار الکتریکی می‌تواند مانع بمباران هم‌زمان باریکه یونی و ذرات باریکه الکترونی شود. طرح کندوپاش جهت رسوب‌گذاری فیلم‌های عایق، اولین بار توسط اندرسون و همکارانش پیشنهاد شد. در اینجا یک توان RF به الکتروده فلزی واقع در پشت صفحه دی الکتریک ماده عایق اعمال می‌شود. در توان‌های RF، الکترون‌هایی که در یک میدان متناوب نوسان می‌کنند انرژی کافی برای برخورد‌های یونیزاسیونی خواهند داشت و تخلیه خود به خود انجام می‌شود. از کندوپاش واکنشی فلزات به صورت وسیع برای رسوب‌گذاری ترکیبات فلزی (مانند نیتrideها و اکسیدها) استفاده می‌شود. لایه‌های نازک VO_2 اولین بار از طریق کندوپاش مغناطیسی به وسیله فالس و همکارانش تهیه شدند [۲۴]. روش کندوپاش چندین مزیت نسبت به سایر روش‌ها دارد که عبارتند از توانایی تولید لایه‌های نازک یکنواخت، چسبندگی خوب پوشش به زیرپایه و سادگی کنترل ضخامت لایه. همچنین از مشکلات استفاده از این روش، می‌توان به نرخ پایین رسوب‌گذاری و گران‌قیمت بودن تجهیزات اشاره کرد. همچنین در این روش دوپ‌کردن و کنترل میزان افزودنی‌ها به سادگی امکان‌پذیر است،

² Pulse Laser Deposition

¹ Glow Discharge

شیمیایی مناسب برای CVD وجود دارد، مانند هالیدها، هیدریدها، ارگانومتالیک‌ها^۱ که امکان رسوب‌گذاری طیف وسیعی از مواد شامل فلزات، کاربیدها، نیتريد‌ها، اکسیدها، سولفیدها و غیره را می‌دهند. وارویک و همکارانش با استفاده از پیش‌ماده وانادیل استیل استونات از طریق روش AACVD^۲ موفق به سنتز لایه‌های نازک دی‌کسید وانادیم شدند. آن‌ها همچنین برای افزودن فلئور به لایه از پیش ماده اسید تری فلئورو استیک استفاده کردند [۲۷، ۲۸].

۴- نتیجه‌گیری

در دهه‌های آینده تلاش جهانی به منظور ایجاد و توسعه پژوهش در زمینه پوشش‌های ترموکرومیک برای برنامه‌های کاربردی مرتبط با حوزه انرژی ادامه خواهد داشت. به‌علاوه با افزایش جمعیت جهان، تقاضا برای انرژی ایمن و مقرون به صرفه افزایش خواهد یافت. تراکم مردم در ابر شهرها، اثرات مهمی بر سلامت انسان گذاشته و تشدید اثرات گرم‌شدن کره زمین و کاهش تدریجی مواد خام، نیاز به پوشش‌های ترموکرومیک را به طور فزاینده‌ای افزایش خواهد داد. لایه‌های نازک دی‌اکسید وانادیم با دارا بودن خواص ترموکرومیک به حفظ عملکرد انرژی در ساختمان کمک کرده و موجب صرفه‌جویی در انرژی خواهند شد. مهم‌ترین مانع پیش روی این شیشه‌ها بالا بودن دمای استحاله 68°C می‌باشد، که با افزودنی‌هایی نظیر تنگستن، مولیبدن و نایوبیم دمای استحاله تا $30-25^{\circ}\text{C}$ پایین می‌آید و این مشکل تا حدود زیادی مرتفع می‌گردد. همچنین رنگ زرد-قهوه‌ای این شیشه‌ها به لحاظ دیداری نامطلوب می‌باشد و استفاده از فلئور می‌تواند رنگ این پوشش‌ها را به آبی تغییر دهد. با اینکه روش‌های PVD و CVD برای تولید این پوشش‌ها بسیار توسعه یافته‌اند، اما هنوز بسیار گران هستند و نیاز به سرمایه‌گذاری اولیه بالا دارند. ذکر این نکته حائز اهمیت است که روی مدل‌سازی و آنالیزهای انتقال گرما در لایه‌های نازک ترموکرومیک فعالیت اندکی صورت گرفته است و نیاز است در آینده فعالیت بیشتری در این زمینه صورت گیرد.

¹ Organometallics

² Aerosol assisted chemical vapor deposition

¹ Chemical Vapor Deposition

پالسی VO_2 بالک را روی سطح کوارتز، باقوت و سیلیکون رسوب‌گذاری کنند [۲۵].

۳-۳- سل-ژل

فرآیند سل-ژل یک روش شیمیایی تر برای تهیه انواع نانو ساختارها به ویژه نانو ذرات اکسید فلزی می‌باشد. این روش نسبتاً ارزان، برای رسوب‌گذاری سطوح بزرگ مناسب بوده و وارد کردن افزودنی‌ها در این سیستم آسان می‌باشد. پوشش‌های تولیدشده در این روش گرانبه‌تری نسبت به پوشش‌های تولید شده از طریق PVD دارند بنابراین بیشتر مستعد ترک‌خوردن می‌باشند. به طور کلی، روش سل-ژل از طریق غوطه‌وری یا پوشش‌دهی چرخشی انجام می‌شود. معمولاً پیش ماده‌های آلکوکسید فلزی که متحمل واکنش‌های آبکافت و بسپارش تراکمی می‌شوند، به شکل یک کلونید از طریق مولکول‌های حلال محاصره می‌شوند. به عنوان مثال، آلکوکسید در الکل به شکل یک سل حل می‌شود، سپس فرآیندهای خشک‌کردن (برای متخلخل‌شدن) و گرمایش (برای بلوری‌شدن) به منظور از بین بردن حلال و ترغیب به تشکیل یک شبکه غیر آلی از اکسید فلزی انجام می‌شود. این ماده حاوی پلیمرهای پلزن هیدروکسیدی (M-OH-M) در یک فاز مایع (ژل) می‌باشد، که پس از آن روی زیرپایه رسوب‌گذاری می‌شوند. مهم‌ترین پیش ماده‌های استفاده شده در روش سل-ژل جهت سنتز VO_2 ، وانادیل ایزوپروپوکساید و وانادیل تری آمیل اکساید می‌باشند. در سال ۱۹۸۳ گرینبرگ روش سل-ژل را برای ساخت VO_2 بلوری معرفی کرد که شامل آبکافت جزئی پوشش ابتدایی و سپس عملیات حرارتی در یک اتمسفر احیایی بود [۲۶].

۴-۳- رسوب‌گذاری شیمیایی از فاز بخار (CVD^1)

رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار (CVD) به فرآیندی گفته می‌شود که شامل تجزیه و یا واکنش‌های شیمیایی از واکنش‌گرهای گازی در یک محیط فعال شده مانند (گرما، نور و پلاسما) می‌شود و برای تهیه لایه‌های نازک استفاده می‌گردد. مهم‌ترین مزیت CVD امکان تولید لایه‌های یکنواخت، متراکم و فوق خالص می‌باشد. علاوه بر این چسبندگی عالی به زیرپایه، نرخ‌های رسوب‌گذاری بالا و قابل تنظیم و همچنین تکرارپذیری از دیگر مزایای CVD می‌باشد. در این روش پارامترهای فرآیند به سادگی قابل کنترل هستند و با تغییر این مشخصه‌ها می‌توان ساختار بلوری، جهت‌گیری فیلم و ساختار را تعیین کرد. تعداد زیادی از پیش ماده‌های

۵- مراجع

1. N. Stern, "The Economics of Climate change: The Stern report", Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2007.
2. L. Glicksman, "Energy efficiency in the Built environment", Phys. Today 61 (7), 35-40, 2008.
3. C. G. Granqvist, P. C. Lansaker, N. R. Mlyuka, G. A. Niklasson, E. Avendan, "Progress in Chromogenics: New results for Electrochromic and Thermochromic materials and Devices", Solar Energy Materials & Solar Cells 93, 2032-2039, 2009.
4. M. Kamalisarvestani, R. Saidur, S. Mekhilef, F. S. Javadi, "Performance, materials and Coating technologies of Thermochromic thin Films on Smart windows", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 26, 353-364, 2013.
5. C. G. Granqvist, "Transparent conductors as Solar energy materials: A panoramic review", Solar Energy Materials & Solar Cells, 91, 1529-1598, 2007.

6. I. P. Parkin, T. D. Manning, Intelligent thermochromic windows. *Journal of Chemical Education* .83 (3), 393, **2006**.
7. F. Hsu, Wu- and Han-Ping D. Shieh, "Thermochromism of Silver oxide for Optical switching layers in Volumetric optical disks", *Jpn. J. Appl. Phys* , 42, 820-823, **2003**.
8. Charles B. Greenberg, "Optically switchable thin films: a review, *Thin Solid Films*" , 251, 81-93, **1994**.
9. D. Adler, H. Brooks, "Theory of Semiconductor-To-Metal Transitions", *Physical Review*, 155, **1967**.
10. J. Rozen, "Properties of Nanocrystalline vanadium dioxide", *Appl. Phys. Lett.* 88 (8), **2006**.
11. P. Kiria, G. Hyettb, R. Binions, "Solid state thermochromic materials", *advanced materials letters*, 1(2), 86-105, **2010**.
12. J. Nag, "The solid-solid phase transition in Vanadium dioxide thin films: synthesis, physics and Application", Phd thesis, Graduate School of Vanderbilt University, **2011**.
13. S. S. Nkosi, "Thermodynamic stability of VO₂-metal thin films", MSc, Department of physics and engineering university of zululand, **2009**.
14. V. Eyert, "The Metal-insulator transitions of VO₂: A band theoretical approach", *Ann. Phys*, 11, **2002**.
15. Y. feng Gao, H. Luo, Z. Zhang, L. Kang, Z. Chen, J. Du, M. Kanehira, C. Cao, "Nanoceramic VO₂ thermochromic smart glass: A review on Progress in Solution processing", *Nano Energy*, 1, 221-246, **2012**.
16. L. T. Kang, Y. F. Gao, Z. T. Zhang, J. Du, C. X. Cao, Z. Chen, H. J. Luo, "Solution-based fabrication of Vanadium dioxide on F:SnO₂ substrates with Largely enhanced thermochromism and Low-emissivity for Energy-saving applications", *J. Phys. Chem., C* 114, 1901-1911, **2010**.
17. S.-Y. Li, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, "Thermochromic fenestration with VO₂-based materials: Three challenges and how they can be met", *Thin Solid Films* 520, 3823-3828, **2012**.
18. M. Tazawa, P. Jin, K. Yoshimura, T. Miki, S. Tanemura, "New material design with V_{1-x}W_xO₂ film for sky radiator to obtain temperature stability", *Sol. Energy* 64, 3-7, **1998**.
19. C. Batista, R. M. Ribeiro, V. Teixeira, "Synthesis and Characterization of VO₂ based thermochromic thin Films for Energy-efficient windows", *Nanoscale Research Letters*, 6:301, **2011**.
20. G. V. Jorgenson, J. C. Lee. Jorgenson, "Doped vanadium oxide for Optical switching films, *Solar Energy Materials*", 14, 205-214, **1986**.
21. ZHU YaBin, HE Fan , NA Jie "Au doping effects on Electrical and Optical properties of Vanadium dioxides", *Physics, Mechanics & Astronomy*, 55, 409-412, **2012**.
22. P. Kiri, M. E. A. Warwick, I. Ridley, R. Binions, "Fluorine doped vanadium dioxide thin Films for Smart windows", *Thin Solid Films* 520, 1363-1366, **2011**.
23. S.-W. Lu, L.-S. Hou, F.-X. Gan, "Synthesis and Phase transition of Cu²⁺ ion doped VO₂ thin films", *J. Mater. Sci. Lett.* 15, 856-857, **1996**.
24. E. N. Fuls, D. H. Hensler, A. R. Ross, "Reactively sputtered vanadium dioxide thin films", *Appl. Phys. Lett.*, 10(7), 199, **1967**.
25. P. M. Martin, "Handbook of Deposition Technologies for films and coatings", Elsevier Inc, Second edition, **2005**.
26. M. Maaza, K. Bouziane, J. Maritz, D. S. McLachlan, R. Swanepool, J. M. Frigerio, M. Every, "Direct production of thermochromic VO₂ thin film coatings by pulsed laser ablation", *Opt. Mater.*, 15, 41-45, **2000**.
27. C. B. Greenberg, "Undoped and doped VO₂ films grown from VO (OC₃H₇)₃", *J. Appl. Phys.*, 110(1), 73, **1983**.
28. H. O. Pierson, "Handbook of chemical vapor deposition (CVD) Principles, Technology, and Applications", 2th Ed, Noyes publications Park Ridge, New Jersey, U.S.A, **2001**.
29. C. S. Blackman, "Atmospheric pressure chemical vapor deposition of thermochromic tungsten doped vanadium dioxide thin films for use in architectural glazing", *Thin Solid Films*, 2009;517(16):4565-70, **2009**.
30. H. Araghi, S. Khamse, M. Ghahari, M. A. Faghihi-Sani, "Investigating the properties of vanadium dioxide thermochromic coatings for smart glasses ", *Journal of Studies in Color JSCW-08-01-2014-10136*.